

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329721

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C08F 8/28

(21)Application number : 05-117369 (71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 19.05.1993 (72)Inventor : NAKAMURA GENICHI

ITO KOJI

AMIYA TSUYOSHI

(54) POLYETHYLENE WITH ONE MODIFIED MOLECULAR TERMINAL AND
ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a highly polar,

highly reactive new polyethylene having one

molecular terminal modified with a hydroxyl

group, etc., in high yield with a high degree

of terminal modification.

CONSTITUTION: Ethylene is subjected to

living polymn. using a 1-6C linear or

branched alkyl lithium/tert. diamine initiator, reacted with a specific carbonyl

compd., and, if necessary, neutralized with an acid to give a polyethylene having

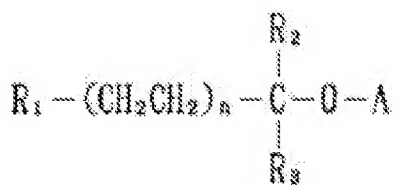
one modified molecular terminal of the formula wherein A is H or an alkali metal;

n is an integer of 1-1,000; R₁ is a 1-6C linear or branched satd. hydrocarbon

group; and R₂ and R₃ are each H or a 1-18C aliph. or arom. hydrocarbon group

provided that they may be the same or different and that they are not

simultaneously H.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329721

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 8/28

識別記号

MGY

片内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-117369

(22) 出願日 平成5年(1993)5月19日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 中村 元一

和歌山市湊1-1

(72) 発明者 伊藤 康志

和歌山市西浜1130

(72) 発明者 網屋 毅之

和歌山市弘西674-71

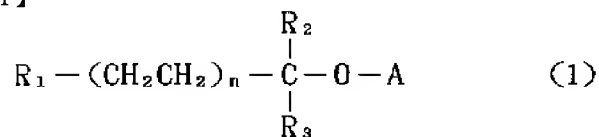
(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 片末端変性ポリエチレンおよびその製造法

(57) 【要約】

【構成】 炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させ、これに所定のカルボニル化合物を反応させ、必要に応じて酸で中和処理することにより、次式で表される片末端変性ポリエチレンを得る。

【化1】



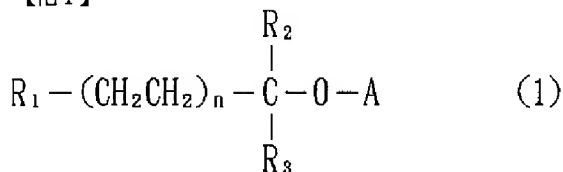
(式中、Aは水素又はアルカリ金属、nは10～1000の整数、R₁は炭素数1から6の直鎖または分岐の飽和炭化水素基、R₂及びR₃は水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基であり、同一でも異なってもよいが同時に水素ではない。)

【効果】 極性及び反応性の高い、水酸基等を片末端に有する新規なポリエチレンを高収率かつ高末端導入率で得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(1)で表される、片末端変性ポリエチレン。

【化1】



(式中、Aは水素又はアルカリ金属、nは10～1000の整数、R₁は炭素数1から6の直鎖または分岐の飽和炭化水素基、R₂及びR₃は水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基であり、同一でも異なっているいてもよいが同時に水素ではない。)

【請求項2】 1) 炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 次式(2)で示されるカルボニル化合物を反応させる段階、

【化2】



(式中、R₂及びR₃は水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素であり、同一でも異なっているいてもよいが同時に水素ではない。)とからなる、片末端変性ポリエチレンの製造法。

【請求項3】 3) 酸で中和処理する段階をさらに含む、請求項2の片末端変性ポリエチレンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、分子の片末端に官能基を有する変性ポリエチレン及びその製造法に関し、より詳しくは、分子の片末端が水酸基又はアルカリ金属アルコキシドとされたポリエチレン及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンはコスト的、機械的等の特性に優れ、広範囲に利用されているが、その分子構造中に極性基を有しないことから、接着性、印刷性、他の樹脂との相溶性等の界面物性が劣っている。そこでこれらの欠点を補うため、ポリエチレンに極性基を導入することが従来から試みられている。例えば、高圧法により酢酸ビニル、メタクリル酸エステル等の極性モノマーと共重合する方法、或いは既存のポリエチレンに対し、過酸化物の存在下に極性モノマーをグラフト重合する方法等が知られている。しかしながら、高圧共重合法によって低密度ポリエチレンの変性体しか得られず、またグラ

フト重合法ではホモポリマーが副生したり変性量の制御が困難であるなど、構造を自在に制御した極性基導入ポリエチレンを得ることは一般に困難であった。

【0003】 ところで、ブチルリチウム／3級ジアミン系開始剤によりエチレンのアニオンリビング重合が可能であることはよく知られているが、アニオンリビング重合法で得られるエチレンのリビング末端は、各種の官能基に変換することができる。例えばBergbreiterら(J. Polym. Sci., Polym. Chem. 27: 4205-4226 (1989))

は、リビングポリエチレン末端に二酸化炭素、エチレンオキシド、ハロゲン化アルキル等の求電子試薬を反応させることで末端に官能基を導入し、さらにこれらを他の官能基に変換することを報告している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、アニオンリビング末端とこれらの求電子試薬との反応は、極性溶媒中では例えば-78℃～0℃といった低温であれば高い収率で進行するが、非極性溶媒中では副反応が多いという問題がある。ところがエチレンのアニオン重合を行う溶媒はヘキサン、ヘプタン等の非極性炭化水素であり、従って目的物を高収率で得ることができないという問題がある。また従来のエチレンのアニオン重合は、生成するオリゴマーの溶解性が低いことから比較的高温で取り扱われる場合が多いが、そのような場合にリビング末端の失活により、官能基による末端変換率が低くなってしまいう問題がある。

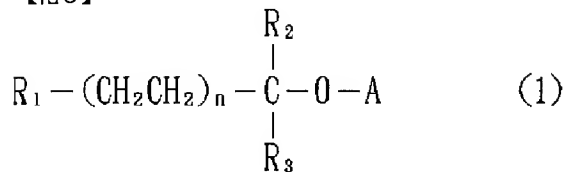
【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる実状において本発明者らは鋭意検討の結果、リビングポリエチレンを特定のカルボニル化合物と反応させることにより、極性基導入ポリエチレンを高い末端変性率をもって好適に得られることを見出し、本発明に至ったものである。

【0006】 即ち本発明は、式(1)で表される片末端変性ポリエチレンを提供する。

【0007】

【化3】



【0008】 (式中、Aは水素又はアルカリ金属、nは10～1000の整数、R₁は炭素数1から6の直鎖または分岐の飽和炭化水素基、R₂及びR₃は水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基であり、同一でも異なっているいてもよいが同時に水素ではない。) 本発明はまた、

1) 炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング

重合させる段階と、

2) 次式(2)で示されるカルボニル化合物を反応させる段階、

【0009】

【化4】



【0010】(式中、 R_2 及び R_3 は水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素であり、同一でも異なってもよいが同時に水素ではない。)とからなる、片末端変性ポリエチレンの製造法を提供する。この生成物は必要に応じ、

3) 酸で中和処理する段階を付加することにより処理される。

【0011】スチレン、ブタジエン等のリビングポリマーの官能性末端の反応として、カルボニル化合物への求核付加反応を行うことは既に知られている。しかしながら、本発明の如く水酸基の導入を目的としてこの反応をリビングポリエチレン系に応用した例は知られていない。前述のBergbreiterらは、ベンズアルデヒド-15-クラウン-5を用いてリビングポリエチレンからクラウンエーテル変性ポリエチレンを合成することを報告しているが、これはクラウン化合物の相間移動触媒としての応用を示すものに過ぎず、反応の結果生成する水酸基の有用性に着目したものではなかった。しかも、用いたカルボニル化合物の構造に不都合があるためか、そのリビング末端への導入率は極めて低かった。これに反し、本発明は当初から水酸基の導入を目的とするものであり、またその導入率も極めて高いという顕著な相違を有する。

【0012】本発明の片末端変性ポリエチレンは、通常のOH基を有するものに加えて、OLi、ONa、OK等のアルカリ金属アルコキシドを有するものをも包含する(以下これらをまとめて「水酸基等」という)。通常の極性基としてはOH基が好適に用いられるが、反応に供する場合はアルカリ金属アルコキシドが好適に用いられることが多い。このようなアルカリ金属アルコキシドは、OH基変性ポリエチレンを、当業者に周知の方法により、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物等で処理することで得ることができる。

【0013】本発明の片末端変性ポリエチレンは、水酸基等の結合する炭素の一つまたは二つの炭化水素置換基を有する。かかる炭化水素置換基としては、炭素数1から18の脂肪族または芳香族炭化水素基が含まれる。18より多い炭素数のものを用いることも原理的には可能であるが、原料の入手性、生成するポリエチレンの物性、反応性等を考慮すれば実用的ではない。

【0014】脂肪族炭化水素置換基の具体例としては、

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、 $C_5 \sim C_{18}$ の直鎖または分岐の飽和炭化水素基、脂環式炭化水素基等が挙げられる。なお特殊な場合として、二つの置換基が共有結合で結ばれ、水酸基等の結合する炭素原子を含む炭化水素環が形成されているものも本発明の範囲にある。かかる物質の具体例としては、1-ポリエチレニルシクロペンタン-1-オール、1-ポリエチレニルシクロヘキサン-1-オール等が挙げられる。また芳香族炭化水素置換基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの置換基は、ポリエチレンの表面物性や水酸基等の反応性に影響を与える。

【0015】本発明の片末端変性ポリエチレンの他方の末端は、炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基である。即ちメチル基、エチル基、*n*-ブチル基などであり、短鎖分岐の具体例としては、2-メチル基、3-メチル基、2,2-ジメチル基等が挙げられる。これらの末端の分岐鎖は、生成ポリエチレンの物性に対し、その重合度が低い場合には融点を低下させるなどの変化を発現するが、重合度が高い場合は何等影響を及ぼさない。

【0016】本発明の片末端変性ポリエチレンは、エチレン繰り返し単位として10~1000の範囲の重合度を有する混合物である。その重合度分布に特に制限はないが、通常は1.05~5程度である。重合度が概ね300以下の場合は生成ポリエチレンはワックス様の、それ以上ではプラスチック様の外観および物性を示す。

【0017】次に、本発明の片末端変性ポリエチレンの製造法について説明する。まず第一段階として、炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム/3級ジアミンによるエチレンのリビング重合を行う。

【0018】ポリエチレンのリビング重合においては、非極性の脂肪族炭化水素溶媒が用いられる。かかる溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等が挙げられる。好ましくはシクロヘキサンである。

【0019】炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等が用いられる。ここで用いるリチウム化合物の有機基が、生成するポリエチレンの一方の末端に導入されることになる。

【0020】3級ジアミンとしては、二つの窒素間の原子数が2ないし3個のものが好適に用いられる。かかるジアミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スパルテイン等が挙げられる。

【0021】これらの3級ジアミンは通常、アルキルリ

チウムに対して0.1～10当量用いられる。3級ジアミンの使用量が0.1当量より少ないと重合が遅く、また末端導入反応の収率が低くなり、10当量より多いとリビング末端が失活してしまうものが多くなる。

【0022】上記のアルキルリチウム化合物および3級ジアミンを含む炭化水素溶液にエチレンを導入することで、エチレンのリビング重合が進行する。エチレンの導入圧力に特に制限はないが、 $1\text{ kg/cm}^2 \sim 100\text{ kg/cm}^2$ が適当である。 1 kg/cm^2 より低い場合には重合反応が遅すぎて、経済的ではない。他方、 100 kg/cm^2 を越える高圧においては重合が速すぎて、反応の制御が難となる。

【0023】重合は $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で好適に行われる。望ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ である。反応温度が 0°C より低いと重合反応が遅くなり過ぎ、また生成するポリエチレンが沈澱しやすくなるため好ましくない。他方、反応温度が 100°C を越えるとリビング末端が失活しやすくなるため好ましくない。

【0024】重合時間は、重合温度、3級ジアミン濃度、エチレン導入圧力等によって異なるが、一般に0.1時間から24時間程度である。重合時間を変化させることにより、生成するポリエチレンの分子量を制御することができる。リビング末端の失活を防ぐ点から、重合熱を除去できる限り、重合時間はなるべく短時間であることが好ましい。

【0025】第二段階として、上記方法により生成したリビング末端に前述のカルボニル化合物を反応させる。カルボニル化合物としては特定のアルデヒド、ケトンが用いられ、目的とする末端構造に応じて適宜使い分けられる。アルデヒドを用いる場合は2級の、ケトンを用いる場合は3級の水酸基等が導入されることになる。かかるアルデヒド、ケトンとしては、炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基を有するものが用いられる。

【0026】通常、アルキルリチウムのカルボニル化合物への求核付加反応は α 水素の引き抜き反応と競合するため、ある程度の割合で末端官能基を持たないポリエチレンを副生する。 α 位にメチル基を有するケトン類を用いる場合、反応条件にもよるが、末端導入反応率は50～70%程度に留まる。かかるケトン類の具体例としては、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、アセトフェノン等が挙げられる。メチル基以外の α 水素を有するケトンにおいては引き抜き反応が遅くなるため、水酸基等の導入率は向上し、70～90%に達する。かかるケトンの具体例としては、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。一方、ケトンよりも立体障害の少ないアルデヒド類においては、 α 水素があってもほぼ定量的に目的の水酸基等含有ポリエチレンを得ることができる。かかるアルデヒドの具体例としては、プロパナール、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール等が挙げ

られる。 α 水素を持たないカルボニル化合物においても、ほぼ定量的に水酸基等が導入される。かかるカルボニル化合物の具体例としては、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン等が挙げられる。これらのカルボニル化合物及びアルデヒド類においては、90%を越える水酸基等の導入率を得ることが可能である。

【0027】カルボニル化合物の量に特に制限はないが、極めて定量的な反応であるから、リビング末端に対し等モル量ないし1.2倍の過剰モル量程度で十分である。過剰のカルボニル化合物の使用は、カニッツアロ反応、アルドール縮合等の副反応を生ずるので好ましくない。

【0028】カルボニル化合物とリビングポリエチレンとの反応は均一系においては室温でもほぼ1分以内に完結する。しかしながら、ポリエチレンの分子量が高く沈澱を生成している場合には、数分～数時間の反応が必要となる。反応温度に特に制限はないが、通常 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で行われる。一般には、重合に用いた温度と同一の温度において行われる。カルボニル化合物の添加方法については特に限定しないが、発熱を伴うことから微量ずつ加えるか、重合に用いられる炭化水素溶媒で希釈してから加えることが望ましい。

【0029】この段階で生成するポリエチレンは分子末端にリチウムアルコキシドを有しており、そのまま別の官能基への変換反応に供することができる。

【0030】第三段階として、上記方法で生成したリチウムアルコキシド末端を適当な酸で処理することで、必要に応じてOH基への変換が行われる。中和に用いる酸に特に制限はないが、通常、メタノール、エタノール等のアルコール類、水、鉱酸等が用いられる。また前述のように、このOH基変性ポリエチレンをアルカリ金属、アルカリ金属水素化物等で処理することで、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属アルコキシドに変換することができる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

窒素置換した1リットルのオートクレーブ中に、乾燥シクロヘキサノール400ml、テトラメチルエチレンジアミン3ml、n-ブチルリチウム(1.6mol/リットル)12.5mlを仕込み、 30°C にてエチレンガスを 2 kg/cm^2 の圧力にて導入した。30分重合を行った後、エチレンガスを除去し、そこへベンズアルデヒド2.2mlを滴下した。同じ温度で5分間反応させた後、オートクレーブをあけ、内容物を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、減圧濾過により生成した固体を集め、 50°C のオーブンで真空下に24時間乾燥した。生成物の収量は10.5g、Waters社製の装置を用いた

GPC分析（オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで校正）の結果、生成物の数平均分子量は630であった。仕込アルキルリチウム当たりの生成ポリマーの収率は83.3%であった。

【0032】¹H-NMR分析（Bruker社製、200MHz、テトラクロロエチレン、80℃。ロック溶媒としてDMSO-d₆を二重管で用い、外部標準としてTMSを用いた。）の結果、0.8ppm（トリプレット）に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基、4.5ppm（トリプレット）にベンジル位メチン、7.2ppm付近にフェニル基のシグナルが観察された。各々のシグナルの積分比から、数平均分子量620、末端水酸基導入率97%であることがわかった。

【0033】実施例2

重合を50℃で40分とし、またベンズアルデヒドとの

実施例	重合時間(分)	重合温度(℃)
3	40	50
4	60	50
5	30	50
6	20	50
7	30	50

【0036】TMEDA：テトラメチルエチレンジアミン

DIPIE：1, 2-ジピペリジノエタン

実施例	収量(g)	分子量
3	15.7	830
4	20.1	1100
5	15.9	860
6	17.1	920
7	22.0	1200

【0038】比較例1

実施例1と同様の条件で重合を行い、エチレンガスを除去した後、エチレンオキシドガスを2kg/cm²の圧力で導入した。10分間反応後、反応溶液を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、生成した固体を減圧濾過により集め、50℃のオープンにて真空下に24時間乾燥した。収量は9.9g、実施例1と同様のGPC分析に基づき算出した数平均分子量は600であった。¹H-NMR分析の結果、生成物の水酸基導入率は35%と低く、また帰属不能ピークが多数認められた。

【0039】

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

反応を50℃で行った以外は実施例1と同様の条件にて、末端水酸基含有ポリエチレン15.2gを得た。実施例1と同様にしてGPC分析して得られた生成物の数平均分子量は850、¹H-NMR分析による末端水酸基導入率は91%であった。また収率は89.4%であった。

【0034】実施例3～7

表1に掲げる条件にて、実施例1と同様の反応を行い、末端水酸基含有ポリエチレンを合成した。各々の合成結果を表2に示す。分子量は実施例1と同様にしてGPC分析して得た数平均分子量、水酸基導入率は実施例1と同様にして行った¹H-NMR分析により得た値である。

【0035】

【表1】

3級ジアミン(ml)	カルボニル化合物
TMEDA(3.0)	ベンゾフェノン
TMEDA(3.0)	プロパナール
DIPIE(4.3)	3-ペンタノン
SPART(4.8)	アセトン
DIPIE(4.3)	アセトフェノン

SPART：スパルテイン

【0037】

【表2】

水酸基導入率(%)	収率(%)
94	94.6
92	91.4
85	92.4
68	92.9
65	91.7

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明によれば、極性が高くまた反応性に富んだ、水酸基等を片末端に有する新規なポリエチレンを高収率かつ高末端導入率で得ることができる。本発明で得られる変性ポリエチレンはほとんど全ての分子末端に一つずつ水酸基等を有することから、それ自身でフィラー分散剤、ポリマーブレンド用相溶剤、表面改質剤等に好適に用いられる他、更に高性能な変性ポリエチレンの合成中間体としても有用である。また、生成ポリマーの分子量を5000～2000程度に制御することで、水酸基等変性ワックスが得られ、化粧品原料として好適に用いられる。

【補正内容】

【0026】通常、アルキルリチウムのカルボニル化合物への求核付加反応はα水素の引き抜き反応と競合するため、ある程度の割合で末端官能基を持たないポリエチレンを副生する。カルボニル基に隣接したメチル基を有

するケトン類を用いる場合、反応条件にもよるが、末端導入反応率は50～70%程度に留まる。かかるケトン類の具体例としては、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、アセトフェノン等が挙げられる。メチル基以外の α 水素を有するケトンにおいては引き抜き反応が遅くなるため、水酸基等の導入率は向上し、70～90%に達する。かかるケトンの具体例としては、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。一方、ケトンよりも立体障害の少ないアルデヒド類においては、 α 水素があ

ってもほぼ定量的に目的の水酸基等含有ポリエチレンを得ることができる。かかるアルデヒドの具体例としては、プロパナール、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール等が挙げられる。 α 水素を持たないカルボニル化合物においても、ほぼ定量的に水酸基等が導入される。かかるカルボニル化合物の具体例としては、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン等が挙げられる。これらのカルボニル化合物及びアルデヒド類においては、90%を超える水酸基等の導入率を得ることが可能である。